Ueber

CHINONANILIDE.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Albert E. Hetherington

aus Liverpool (England).

ERLANGEN 1891.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

Seinen theuren Eltern

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

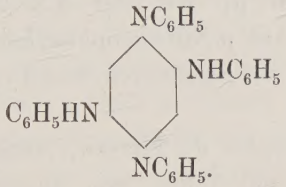
vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0046

Die folgende Arbeit, welche ich unter Aufsicht von Herrn Prof. O. Fischer ausgeführt habe, hatte den Zweck, weitere Beiträge zur Kenntniss des Azophenins und der Chinonanilide zu bringen, da ja Azophenin, wie die Fischer-Hepp'schen Untersuchungen gelehrt haben, ein Chinonanilidabkömmling ist.

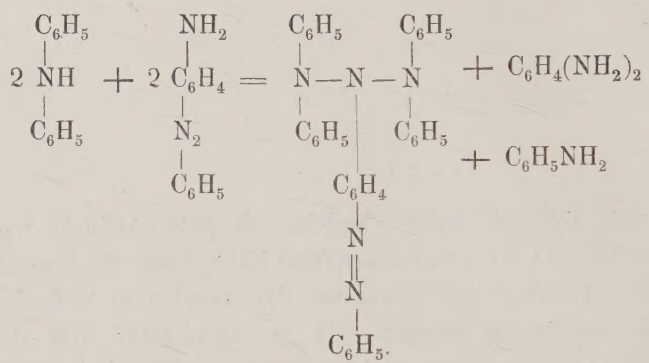


Azophenin ist zuerst von Kimich (Ber. VIII. 1028) erhalten worden; seine Analysen ergaben unrichtige Zahlen $C_{36}H_{29}N_5O$. „Ein solcher Körper", sagte er, „kann aus Nitrosophenol und Anilin nach folgender Gleichung entstehen":

$$2\,C_6H_4\overset{NO}{\underset{OH}{}} + 4\,C_6H_5NH_2 =$$
$$= C_{36}H_{29}N_5O + NH_3 + 3\,H_2O.$$

Unabhängig davon erhielt Witt (Ber. X. 1311) aus Diphenylnitrosamin mit Anilin und salzsaurem Anilin einen Körper, welcher die Formel $C_{36}H_{29}N_5$ hat, also sauerstoffrei war. Später hat er mit A. Thomas (Journal of the Chemical Society 43. 115) nachgewiesen, dass die beiden Produkte identisch sind.

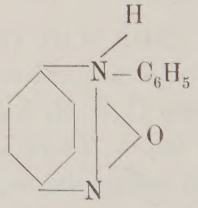
Azophenin ist auch aus Amidoazobenzol und Diphenylamin beim Zusammenschmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin erhalten worden. Die Bildungsweise desselben hat Witt in folgender Gleichung ausgedrückt:



Vor etwas mehr als drei Jahren theilten die Herren O. Fischer und Hepp mit (Ber. XX. 2482), dass die Azopheninbildung aus p-Nitrosodiphenylamin ganz ähnlich vor sich gehe, wie bei Substanzen vom Typus des Nitrosodimethylanilins.

„Jedenfalls", sagten die Herren, „reagirt Paranitrosophenol sehr leicht mit Anilin, wie überhaupt mit Aminbasen und Ammoniaksalzen. Nachdem somit ein sehr wichtiger Anhalt für die Beurtheilung der Constitution des Azophenins gefunden ist, kann man sich einigermassen ein Bild von diesem Molekül verschaffen."

Das p-Nitrosodiphenylamin ist aller Wahrscheinlichkeit gemäss ein Chinonoximabkömmling, wie die folgende Formel lehrt:



es ist aber sehr wahrscheinlich, dass ein solches Chinonoximderivat sich Basen gegenüber ähnlich verhält wie Chinon. Letzteres giebt bekanntlich mit Anilin das im Aeusseren dem Azophenin so ähnliche Chinonanilid.

Wir denken uns, dass demnach die Azopheninbildung auch analog der Chinonanilidbildung verläuft.

Zur Begründung dieser Ansicht haben die beiden Herren folgende Versuche angestellt.

1) Azophenin wurde in einem Rohr mit alkoholischem Schwefelammonium bis 130—140° erhitzt. Das Produkt war unbeständig, verwandelte sich schon an der Luft in Azophenin zurück und war daher für ein Hydrazophenin zu halten.

2) Azophenin wurde auf Zusatz von Toluol mit Schwefelammonium reducirt, und man bekam farblose Krystalle, welche im trockenen Zustande für einige Zeit weiss blieben. Diese Substanz ergab beim Analysiren richtige Zahlen für Dihydrazophenazin.

3) Es wurden 1 Theil der Base, 100 Theile Alkohol und 5 Theile concentrirter Schwefelsäure gekocht und gaben unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser und Abspaltung von zwei Molekülen Anilin einen Körper, der die Formel $C_{24}H_{19}N_3O_2$ hat.

$$C_{36}H_{29}N_5 + 2H_2O = C_{24}H_{19}N_3O_2 + 2C_6H_5NH_2.$$

Diese merkwürdige Reaktion spricht sehr für die Auffassung des Azophenins als einen Chinonanilid-Abkömmling (Fischer und Hepp).

Die Substanz $C_{24}H_{19}N_3O_2$, welche ein blauer Farbstoff ist, giebt mit Zinn und Salzsäure ein farbloses Reduktionsprodukt.

Für diese Ansicht giebt es noch folgende Versuche:

a) p-Nitrosodiphenylamin gibt mit p-Bromanilin ein vierfach gebromtes Azophenin.

b) Ferner wird aus Monochlornitrosodiphenylamin ein Monochlorazophenin gebildet.

c) Azophenin ist aus Chinonanilid selbst erhalten worden (Ber. XXI. 683).

d) Es ist auch in Anilidoaethoxybenzochinon und Anilidomethoxybenzochinon überführbar.

Witt (Ber. XX. 2659) theilt uns mit, dass die Bildungsweisen des Azophenins aus Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiaethylanilin ebenso beweiskräftig für seine Ansicht sind, weil, wie er sagt, „bei diesen Bildungsweisen sich der Nitrosokörper einfach wie ein Oxydationsmittel verhält und das Azophenin lediglich dem Anilin seine Entstehung verdankt“ (im Gegensatz zu Fischer, der behauptet, Anilin wäre Reduktionsmittel für die Nitrosokörper), und weiter sagt er, „noch weniger zulässig erscheint mir der weitere, von den Herren Fischer und Hepp aus ihren Versuchen gezogene Schluss, dass bei der Bildung des Azophenins aus Nitrosophenol die ursprüngliche Ansicht von Kimich aufrecht erhalten werden muss und für das Nitrosophenol die Antheilnahme am Azopheninprozess ziemlich wahrscheinlich erscheint“.

„Da bei diesem Verfahren das Nitrosophenol in Form seines Reduktionsprodukts, Amidophenol, leicht aufzufinden ist, so wüsste ich nicht, wie es ausserdem auch noch in das Azophenin eintreten sollte.“

Zwei folgende Thatsachen zur Widerlegung der Chinonanilid-Formel hat Witt angegeben.

1) Es existirt von Azophenin kein Acetylderivat.

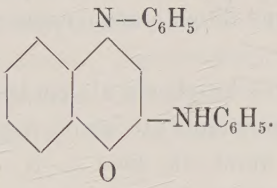
2) Mit Zinn und Salzsäure wird Anilin geliefert.

„Diese zwei Reaktionen“, sagt er, „stehen in direktem Widerspruch zu der Fischer-Hepp'schen Formel und sind Beweis dafür, dass Azophenin wenigstens einmal die Gruppe $C_6H_5N=N$ enthält und zu den Azokörpern gehört.“

Diese Witt'sche Ansicht ist durch folgende Experimente beseitigt:

Dibromnitrosophenol resp. Nitroso-o-kreosol gaben kein Azophenin.

Alle drei Nitrosonaphtole gaben beim Zusammenschmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin nicht die geringste Spur von Azophenin, sondern ein Anilidonaphtochinonanil



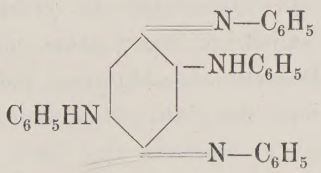
Chinonanilid gibt auch selbst bei 180° kein Acetylderivat.

Das Diamidochinondiimid gab mit Anilin und salzsaurem Anilin Azophenin (Ber. XX. 328 u. XXII. 440).

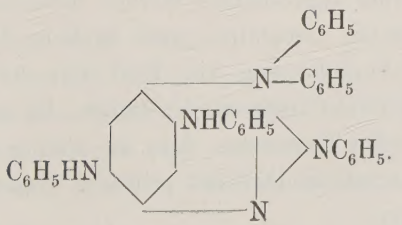
Es ist schon bekannt, dass die zwei Anilido-Gruppen in Dianilidochinon in der p-Stellung zu einander stehen (Ber. XXI. 2375 u. XXII. 1655).

Wenn man diese Thatsachen betrachtet, kann man ohne Zweifel sagen, dass Azophenin ein Chinonanilid ist.

Nun kommt die Frage, ob Azophenin vier Phenyl-Gruppen mit einer C_6H_2 gebunden, oder fünf Gruppen enthält, wie es die folgenden Formeln ausdrücken.

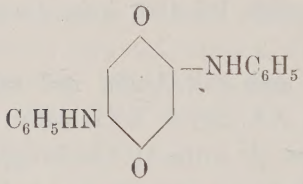


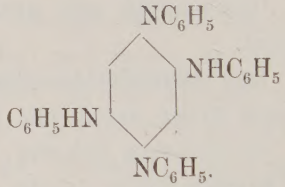
oder



In Folge dessen muss man die Analysen von einigen Derivaten betrachten. Z. B. Tetrabromazophenin stimmt besser für die zweite als die erste Formel, aber umgekehrt, die gefundenen Zahlen für das Azophenin selbst, Hydrazophenin, Mono- und Trichlorazophenine sprechen mehr für die erste.

Man kann also Azophenin als ein Dianilidochinondianil auffassen, oder Dianilidobenzochinon, in welchem die beiden Sauerstoff-Atome durch die zwei $= N—C_6H_5$-Gruppen ersetzt sind, wie folgende Formeln zeigen.





Ebenso wie Anilin mit Chinon respective p-Nitrosodiphenylamin bildet, so gibt auch p-Toluidin Chinonanilide, in welchen ein Wasserstoffatom in der Anilidogruppe des Benzolrestes durch die Methylgruppe substituirt ist.

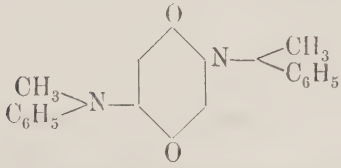
Es ist nun sehr bemerkenswerth, dass, obschon man im Azophenin zwei Imidogruppen annehmen muss, es doch so schwierig gelingt, diese Imidwasserstoffe durch Substitution nachzuweisen. Benzoylchlorid, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid sowie salpetrige Säure geben nicht den gewünschten Erfolg. Dasselbe ist übrigens auch bei den einfachen Chinonaniliden der Fall. Man kann daher nur auf einem Umweg zeigen, dass in der That diese Imidwasserstoffatome angenommen werden müssen, da Methyl- oder Aethylanilin ebenfalls ganz ähnliche Chinonanilide geben. Auf Veranlassung von Prof. Fischer habe ich diese substituirten Chinonanilide studirt. Es zeigt sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass die Chinonanilidbildung immer bedeutend leichter mit primären Basen eintritt als mit sekundären.

Einwirkung von Methylanilin und HCl-Methylanilin auf p-Nitrosodiphenylamin.

1 gr p-Nitrosodiphenylamin, 4 gr salzsaures Methylanilin und 1 gr Methylanilin wurden zehn Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt war eine blaue amorphe Substanz, vollständig in 50% Alkohol löslich, und zeigte dadurch, dass es kein Azopheninderivat war.

Methylanilin auf Benzochinon.

Dimethyldianilidobenzochinon.



$C_{20}H_{18}N_2O_2$.

3 Th. Chinon und 2 Th. Methylanilin wurden in etwa 40 Th. absolutem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann 40 Th. heissen Wassers zugesetzt.

Nach einigen Stunden begann die Krystallisation, die nach 10 bis 12 Stunden beendet war.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltrirt, mit 30% Alkohol gewaschen, dann mit sehr verdünnter Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen. Zur völligen Reinigung wird das Produkt aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Ausbeute ist sehr gut.

Das Dimethyldianilidobenzochinon krystallisirt in bronzeglänzenden Blättchen, welche bei 201° schmelzen.

Es ist in Wasser und verdünnten Alkalien unlöslich, löst sich jedoch leicht in Alkohol, Aether u.s.w., weniger in Ligroin.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit bräunlichrother Farbe, welche in der Hitze in blauviolett umschlägt.

Verdünnt man die Säurelösung, so scheidet sich die Base wieder aus.

Die Analyse hat folgende Zahlen ergeben:

0.1490 gr Base gaben 0.0795 gr H_2O

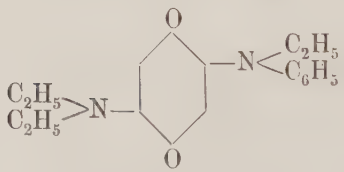
„ „ „ „ 0.4128 „ CO_2

0.2015 (gr Base) 15.3 cc N bei 20° C. und 735 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2N_2$	Gefunden
C	75.47	75.54
H	5.66	5.90
N	8.80	9.03.

Aethylanilin und Benzochinon.

Diaethyldianilidobenzochinon.



$C_{22}H_{22}N_2O_2$.

Darstellung.

3 Th. Chinon und 2 Th. Aethylanilin wurden in 40 Th. absolutem Alkohol gelöst, dann auf dem Wasserbad am Rückflusskühler 10 Stunden gekocht. Nachdem man 30 Th. heissen Wassers hinzugefügt hat, scheidet sich das Diaethyldianilidobenzochinon als eine pechartige Masse aus.

Krystallinisch kann man es bekommen, wenn man dasselbe in aetherischer Lösung mit Natronlauge, dann mit Wasser wäscht, im Scheidetrichter möglichst voll-

ständig trennt und mit Chlorcalcium trocknet. Verdampft man den Aether, so bleibt eine feste Masse zurück, welche aus absolutem Alkohol öfters umkrystallisirt werden muss.

Die Analyse hat die folgenden Zahlen gegeben:

0.2335 Substanz gaben 0.1413 H_2O
„ „ „ 0.6554 CO_2
0.2560 „ „ 18.2 cc N bei 13° C. und 756 mm Druck.

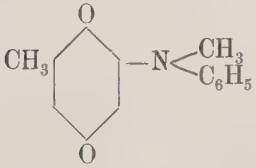
Aus Alkohol krystallisirt das Diaethyldianilidobenzochinon in rothen Blättchen.

In Alkohol, Aether und Säuren ist die Base löslich, etwas schwerer in Ligroin.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 137°—138°.

Toluchinon und Methylanilin.

Monomethylanilidotoluchinon.



$C_{14}H_{13}NO_2$.

Die Darstellungsweise des Monomethylanilidotoluchinons ist der des Dimethyldianilidobenzochinons analog.

2 Th. Toluchinon und 1 Th. Methylanilin wurden in 30 Th. absulutem Alkohol gelöst und am Wasserbad 5—6 Stunden gekocht, dann mit Wasser verdünnt und wie das Dimethyldianilidobenzochinon weiter behandelt.

Die Analyse hat die folgenden Zahlen geliefert:

0.1810 Substanz gaben 0.4885 gr CO_2
„ „ „ 0.0982 gr H_2O
0.1750 „ „ 9.5 cc N bei 16° und 752 mm Druck.

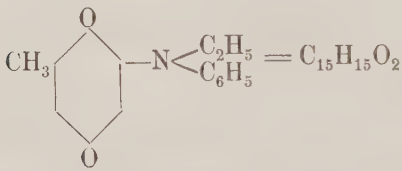
Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$		Gefunden
C	74.00	73.60
H	5.72	6.02
N	6.16	6.26.

Das Monomethylanilidotoluchinon krystallirt in dunkelrothen Prismen, die bei 137° schmelzen.

In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit rother Farbe, die beim Erhitzen in eine schmutzig-blaue übergeht.

Aethylanilin auf Toluchinon.

Monoaethylanilidotoluchinon.



2 Th. Toluchinon und 1 Th. Aethylanilin werden in wenig Essig gelöst (in Alkohol findet die Einwirkung nicht statt) und erhitzt bis die Reaktion eintritt. Dieselbe dauert 3 bis 4 Stunden. Nachdem die Einwirkung stattgefunden hat, setzt man gewöhnlichen Alkohol dazu und lässt das Produkt auskrystallisiren.

Sollte man die Mischung länger kochen als bis die Reaktion vollendet ist, so erhält man, statt Krystalle, ein schwarzes Pulver, das vollständig unlöslich ist.

Der erhaltene Körper, das Monoaethylanilidotoluchinon, krystallisirt in schwarz-rothen Nadeln, löst sich in Alkohol u. s. w. wie Dimethyldianilidobenzochinon.

Mit concentrirter H_2SO_4 giebt es eine rothe Farbe, die beim Erhitzen umschlägt und endlich ungefähr bei 300° in eine schmutzig-grüne übergeht.

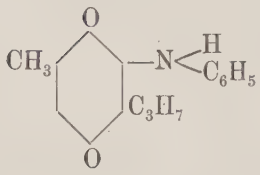
Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

0.1585 gr Substanz gaben 8.6 cc N bei 19° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$	Gefunden
N 5.80%	6.03.

Anilin auf Thymochinon.

Monoanilidothymochinon.



$= C_{16}H_{17}NO_2$.

Man gewinnt diesen Körper, indem man 2 Th. Thymochinon und 1 Th. Anilin in Eisessig circa 20 Stunden kocht.

Es ist in einer Mischung von Eisessig und Alkohol schwerer löslich als in Eisessig selbst, infolge dessen wird es aus der Eisessiglösung durch Zusatz von gewöhnlichem Alkohol auskrystallisirt. Um es rein zu bekommen, krystallisirt man es mehrere Male aus absolutem Alkohol um.

Das Monoanilidothymochinon ist ein blaues krystallinisches Pulver, welches bei 178° schmilzt und löst sich in concentrirter H_2SO_4 mit schmutzig-grüner Farbe, die bei 300° in rothbraun umschlägt.

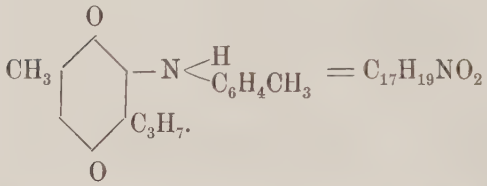
Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

0.1856 gr Substanz gaben 0.5088 CO_2
„ „ „ „ 0.1094 H_2O
0.1445 „ „ „ 7.2 cc N bei 17° und 743 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_2$	Gefunden
C 75.29	74.76
H 6.55	6.66
N 5.48	5.65.

Paratoluidin auf Thymochinon.

Monotoluidothymochinon.



Die Darstellungsweise des Monotoluidothymochinons ist der des Monoanilidothymochinons ganz ähnlich.

Die Analyse gab die folgen Zahlen:

0.0650 Substanz gaben 3.2 cc N bei 18° und 731 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_2$	Gefunden
N 5.20	5.46.

Die Ausbeute ist nicht gut.

Das Monotoluidothymochinon ist ein blauer Körper, der in sehr kleinen Nadeln krystallisirt. Es löst sich auch in concentrirter H_2SO_4 mit violetter Farbe, welche in der Hitze in eine rothe umschlägt.

Schmelzpunkt 192°.

Einwirkung von Methylanilin auf Thymochinon.

Die Einwirkung des Methylanilins auf Thymochinon ist in Alkohol beim gewöhnlichen als auch beim höheren Druck ausgeblieben; in Eisessig habe ich beim gewöhnlichen Druck eine intensiv-blaue Lösung bekommen. Erst bei sechsstündigem Erhitzen im Schiessrohr auf 180° bekam ich eine Spur von sehr schönen violetten Blättchen, was mir nur einmal gelungen ist. Bei der Wiederholung dieses Versuches bekam ich keine Krystalle mehr.

Bei höherer Temperatur verharzte die Mischung.

Mit Aethylanilin und Thymochinon ist es ebenso gegangen.

Methylanilin auf α-Naphtochinon.

Die Einwirkung von Methylanilin auf α-Naphtochinon geht auf dieselbe Art vor sich, wie die Einwirkung von Aethylanilin auf α-Naphtochinon (Ber. XV. 1810).

2 Theile α-Naphtochinon, 3 Theile Methylanilin und 5 Theile Eisessig werden in einem Kölbchen über freier Flamme erhitzt. Die schwach rothe Farbe gewinnt eine Intensität, während das α-Naphtochinon vollständig in Lösung geht.

Nach Beendigung der Reaktion setzt man Alkohol hinzu, dann erstarrt die Mischung zu einer Krystallmasse, die nach Zusatz von verdünntem Alkohol abfiltrirt, mit NaOH und Wasser gewaschen und getrocknet wird.

Die Krystalle haben sich theilweise in absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser schieden sich prachtvolle, metallglänzende, gelbe Blättchen ab, die sich nicht rein bekommen lassen, weil sie sich immer theilweise in die ursprüngliche blaue Substanz umsetzen.

Einwirkung des Diphenylamins auf Benzo- respective Toluchinone.

3 Theile Benzochinon, 2 Theile Diphenylamin in Alkohol gekocht haben keine Reaction gegeben.

In Eisessig-Lösung gaben sie beim Kochen (8 bis 10 Stunden) ein blaues unlösliches Pulver. Dieses Pulver ist allem Anschein nach ein Oxydationsprodukt des Diphenylamins. Die Ermittelung der Formel war unmöglich, da sich der Körper nicht umkrystallisiren liess.

Einwirkung von α-Naphtylamin auf Benzochinon.

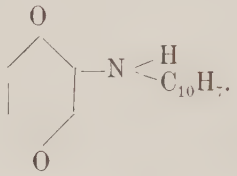
2 Theile Chinon mit 1 Theil α-Naphtylamin in Alkohol gelöst, wurden circa 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein braunes, amorphes

Pulver ab, das in Alkohol leicht löslich ist, aber nicht krystallisirt.

Die Stickstoffbestimmung war folgende:

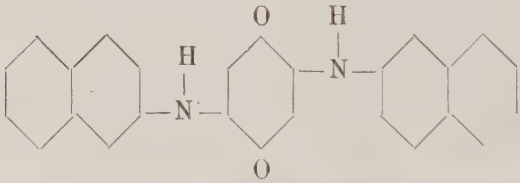
Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_2$	Gefunden
N 5.62	5.40.

Dieser Körper scheint ein Mono-α-Naphtylaminbenzochinon zu sein.



β-Naphtylamin auf Benzolchinon.

Di-β-Naphtylaminbenzochinon (?).



Die Einwirkung findet in Alkohol, aber besser in Eisessig statt.

3 Theile Chinon und 2 Theile β-Naphtylamin wurden in Eisessig gelöst und 5 Minuten gekocht (die alkoholische Lösung muss länger gekocht werden). Beim Kochen scheidet sich ein in Alkohol, Aether, Phenol, Anilin u. s. w. vollständig unlösliches braunes Pulver aus.

Nach dem Auskochen mit Alkohol und Eisessig hat die Stickstoffanalyse des Pulvers mit der berechneten Menge des Stickstoffs gestimmt.

0.3343 Substanz gaben 20.2 cc N bei 13° C. und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_{26}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
N 7.17	7.00.

Das Di-β-Naphtylaminbenzochinon löst sich in concentrirter H_2SO_4 mit blauer Farbe, die beim Erhitzen unverändert bleibt.

Es schmilzt über 250°.

Die Einwirkung von α-Naphtylamin auf Toluchinon in Eisessig ist der des α-Naphtylamins auf Benzochinon ähnlich vor sich gegangen.

Das Produkt war auch nicht krystallinisch.

Einwirkung von β-Naphtylamin auf Toluchinon.

2 gr β-Naphtylamin wurden mit 2 gr Toluchinon in 30 gr Eisessig gelöst und am Rückflusskühler gekocht, bis sich ein braunes Pulver ausgeschieden hat. Die amorphe Masse wurde abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen.

Die Substanz war in Alkohol, Aether u. s. w. nicht löslich, löste sich aber in Phenol und Anilin mit rother Farbe auf. Nach völligem Erkalten schieden sich Krystalle aus, welche aber nicht richtige Zahlen für ein Naphtylamintoluchinon ergaben.

Die Einwirkung von α- respective β-Naphtylamin auf Thymochinon gab blaue, amorphe Körper.

Einwirkung von p-Toluidin respective Methylanilin auf Phenanthrenchinon.

Im Anschluss an die Arbeit von den Herren Zincke und Hof (Ber. XII. 1642) versuchte ich die Einwirkung von Paratoluidin resp. Methylanilin auf Phenanthrenchinon zu befördern, habe aber ähnliche Reaktionsprodukte erhalten, wie es die beiden Herren mit Anilin bekamen.

Einwirkung von o-Nitranilin auf Oxychinone.

Wie Herr Leicester voriges Jahr (Ber. XXIII. 2793) gefunden hat, kann man aus Chinon und o-Nitranilin ein Dinitranilidobenzochinon bekommen, welches mit alkoholischem Schwefelammonium ein Chinonhomofluoridin erleidet,

und aus α-Naphtochinon resp. Toluchinon bekam er Chinonphenazinderivate.

Dabei war es interessant, die Einwirkung von o-Nitranilin auf Oxychinone zu studiren.

Zu diesem Zweck habe ich 1 Theil Orthonitranilin und 1 Theil Oxynaphtochinon in Eisessiglösung zunächst ohne, dann mit Druck (150°) erhitzt und bekam eine Spur von schwarzem Pulver, das vollständig unlöslich war. Dieses blieb auch unverändert mit alkoholischem Schwefelammonium, sogar unter Druck. Es scheint deswegen kein Phenazinderivat zu sein.

Methylanilin auf Oxynaphtochinon.

1 Theil Methylanilin und 1 Theil Oxynaphtochinon war im Schiessrohr mit Eisessig auf 150°—160° mehrere Stunden erhitzt, blieben aber unverändert.

Einwirkung von Aethylanilin auf Oxynaphtochinon.

1 Theil Aethylanilin und 1 Theil Oxynaphtochinon wurden in Eisessig drei bis vier Stunden gekocht; beim Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser schieden sich hellrothe, pulverartige Krystalle aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Der Körper wurde analysirt und die Analyse gab folgende Zahlen:

1) 0.1628 gr Substanz gaben 0.4860 gr CO_2 und 0.9460 gr H_2O.
2) 0.1598 gr Substanz gaben 0.4737 gr CO_2 und 10.37 gr H_2O.
3) 0.1242 gr Substanz gaben 7.00 cc N bei 16° und 736 mm Druck.
4) 0.2525 gr Substanz gaben 19.00 cc N bei 13.5° und 743 mm Druck.
5) 0.0913 gr Substanz gaben 5.2 cc N bei 18° und 735 mm Druck.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	81.41	80.84	—	—	—
H	6.45	7.21	—	—	—
N	—	—	6.35	6.00	6.35.

Der Körper, welcher bei 190° schmilzt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellrothen, pulverartigen Nädelchen.

Er löst sich in Säuren mit rother Farbe und fällt wieder aus beim Verdünnen mit Wasser.

Die procentige Zusammensetzung von C, H, N und O entspricht keinem Anilidochinon, in Folge dessen war die Formel nicht zu ermitteln.

Von diesen Versuchen kann man folgendes sagen:

Im Benzochinon sind zwei Wasserstoffatome durch secundäre Aniline, wie Methylanilin und Aethylanilin ersetzbar, oder was dasselbe ist, in Dianilidochinon die 2 H-Atome, welche mit dem Stickstoff verbunden sind, durch Alkyle ersetzbar.

Dieselben zwei Atome in Dianilidochinon kann man aber nicht durch Phenyl ersetzen, weil das Phenylradikal mehr negativ ist als die Alkyle.

Im Toluchinon ist nur ein H-Atom durch ein secundäres Anilin ersetzbar, dagegen kann man durch Diphenilamin den H im Toluchinon nicht vertreten.

Thymochinon giebt mit secundären Anilinen keine Verbindungen.

Daraus ersieht man, dass das Verbindungsvermögen des Anilins, Paratoluidins und der secundären Aniline mit den Chinonen bei höheren Chinonen der Benzolreihe schwächer wird.

Den Grund davon kann man sich auf zweierlei Arten erklären.

1) Die Methylgruppe im Toluchinon und die Methyl- und die Propylgruppe in Thymochinon scheinen das Verbindungsvermögen der Chinone im Bezug auf Aniline zu vermindern.

2) In den Chinonen, die mit primären Anilinen substituirt sind, muss mindestens ein H-Atom im Ring unberührt bleiben. So z. B.

a) Durch die Einwirkung von Anilin auf Toluchinon in Eisessiglösung erhält man kein Trianilid, sondern ein Dianilidotoluchinonanilid.

b) Durch die Einwirkung von Anilin resp. Paratoluidin auf Thymochinon bekommt man nur ein Monosubstitutionsprodukt.

Bei der Substitution von Chinonen durch secundäre Aniline müssen zwei H-Atome unersetzt bleiben.

1) Vom Benzochinon, welches im Ring vier H-Atome hat, bekommt man ein Disubstitutionsprodukt.

2) Im Toluchinon, das im Ring drei H-Atome besizt — ein Monosubstitutionsprodukt.

Vom Tymochinon, das nur zwei H-Atome im Ring hat, kennt man kein Substitutionsprodukt mit einem sekundären Anilin.

Wie im Dianilidochinon der H, welcher an N gebunden ist, nicht durch Phenyl ersetzbar ist, so kann auch im Azophenin derselbe H durch eine Acethyl- oder Methylgruppe vertreten sein, wenn es auch bisher noch nicht gelang, derartige Azophenine darzustellen

Am Schlusse meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Otto Fischer, für die freundliche Anleitung und Unterstützung bei meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.